

Sintered foil electrode for nickel-cadmium batteries, and processes for the preparation of the electrode.

Patent Number: EP0402514
Publication date: 1990-12-19
Inventor(s): JUNKERS DR-ING (DE); SCHMIDT FERDINAND (DE); FERENCZY NIKOLAUS DR-ING (DE)
Applicant(s): HILLE & MUELLER (DE)
Requested Patent: ☒ EP0402514, B1
Application Number: EP19890110966 19890616
Priority Number(s): EP19890110966 19890616
IPC Classification: H01M4/66; H01M4/80
EC Classification: B22F7/00B, H01M4/80, H01M4/66A, H01M4/66S
Equivalents: DE58906839D
Cited Documents: EP0228530; GB401717; US4460666; US2955146; DE1114870; JP61263047; JP63195958

Abstract

A sintered-foil electrode for nickel-cadmium batteries is made of nickel-plated sheet steel in the form of a perforated strip-type support material for nickel powder deposited on it and sintered to form a porous layer, electrochemically active mass being incorporated in the pores of this sintered body in the form of nickel hydroxide or cadmium hydroxide. In order to increase the effective surface and the adhesion of the coating to the support material and the resultant electrical performance and mechanical durability of the associated battery, the invention proposes that the support material is a cold-rolled low-carbon steel strip which supports a nickel layer having a thickness of 2 μm to 6 μm and an electrolytically or electrolessly deposited cobalt or cadmium layer having a thickness of 0.1 μm to 3 μm .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 402 514
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89110966.2

(51)

Int. Cl.⁵ **H01M 4/66, H01M 4/80**

(22)

Anmeldetag: 16.06.89

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.12.90 Patentblatt 90/51

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71)

Anmelder: **HILLE & MÜLLER**
Am Trippelsberg 48 Postfach 13 04 80
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72)

Erfinder: Junkers, Dr.-Ing.
Mergelweg 34
D-5657 Haan 2(DE)
Erfinder: Schmidt, Ferdinand
Kammerathsfeldstrasse 56
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Ferenczy, Nikolaus, Dr.-Ing.
Paul-kee-Strasse 28
D-5657 Haan(DE)

(74)

Vertreter: Patentanwälte Dipl.-Ing. Alex
Stenger Dipl.-Ing. Wolfram Watzke Dipl.-Ing.
Heinz J. Ring
Kaiser-Friedrich-Ring 70
D-4000 Düsseldorf 11(DE)

(54)

Sinterfolien-Elektrode für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren und Verfahren zur Herstellung der Elektrode.

(57)

Die Erfindung betrifft eine Sinterfolien-Elektrode für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren aus vernickeltem Stahlblech als perforiertem, bandförmigem Trägermaterial für darauf aufgetragenes Nickelpulver, das zu einer porösen Schicht versintert ist, wobei elektrochemisch aktive Masse in Form von Nickelhydroxid oder Cadmiumhydroxid in die Poren dieses Sinterkörpers eingelagert ist. Zwecks Vergrößerung der wirksamen Oberfläche und der Haftungsfähigkeit der Beschichtung des Trägermaterials und hieraus folgende der elektrischen Leistungsfähigkeit sowie der mechanischen Haltbarkeit des zugehörigen Akkumulators ist erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß das Trägermaterial ein kaltgewalztes kohlenstoffarmes Stahlband ist, welches eine Nickelschicht in einer Stärke von 2 µm bis 6 µm und eine elektrolytisch oder chemisch aufgebrachte Kobalt- oder Cadmiumschicht mit einer Stärke von 0,1 µm bis 3 µm trägt.

EP 0 402 514 A1

Sinterfolien-Elektrode für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren und Verfahren zur Herstellung der Elektrode

Die Erfindung betrifft eine Sinterfolien-Elektrode für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren aus vernickeltem Stahlblech als perforiertem, bandförmigem Trägermaterial für darauf aufgetragenes Nickelpulver, das zu einer porösen Schicht versintert ist, wobei elektrochemisch aktive Masse in Form von Nickelhydroxid oder Cadmiumhydroxid in die Poren dieses Sinterkörpers eingelagert ist. Die Erfindung betrifft ferner ein

5 Verfahren zur Herstellung einer solchen Sinterfolien-Elektrode.

Sinterfolien-Elektroden für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren sind bekannt. Sie bestehen aus einem Trägermaterial, im allgemeinen perforiertes, vernickeltes Stahlblech, auf welches Nickelpulver aufgetragen und bei ca. 1.000 °C unter reduzierender Schutzgasatmosphäre zu einer porösen flexiblen Schicht versintert wird. Die elektrochemisch aktive Masse wird in mehreren Verfahrensschritten in die Poren dieses Sinterkörpers eingebracht. Hierbei wird im allgemeinen von einer Salzlösung, z.B. Nickel- oder Cadmiumnitrat, ausgegangen. Die Folie wird in diese Lösung eingetaucht, so daß sich die Poren füllen können. Danach werden die Sinterfolien getrocknet und wird in einem Fällprozeß das Nickel-bzw. Cadmiumsalz in das elektrochemisch aktive Material Nickelhydroxid bzw. Cadmiumhydroxid umgewandelt. Eine Wiederholung der Verfahrensschritte ist so lange erforderlich, bis die Folien die vorgeschriebene Menge an Nickelhydroxid bzw. Cadmiumhydroxid enthalten. Der Gehalt an elektrochemisch aktiver Masse bestimmt im wesentlichen die Kapazität und die weiteren elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Sinterfolien-Elektroden und damit des Akkumulators. So sind bei der Konstruktion und Herstellung von Akkumulatoren wesentlich maßgebend das Erreichen einer hohen Stromaufnahme- und -abgabekapazität in Ampèrestunden, eine hohe Stromaufnahme- und -abgabekapazität bezogen auf das Eigengewicht (Ah/kg), eine hohe Spannungsstabilität in Abhängigkeit von der Entladezeit (günstige Entladungskurven), eine hohe Anzahl von Auflade- und Entladezyklen ohne nennenswerte Einbuße der vorgenannten Eigenschaften (Zyklenhaltbarkeit) sowie Lagerfähigkeit, Temperaturbeständigkeit, einfache Herstellungstechnologie, Reproduzierbarkeit der guten Qualität, Ausnutzung der Produktionsanlagen, Wirtschaftlichkeit und dergleichen.

Bei den bekannten Sinterfolien-Elektroden wird auf das vernickelte, perforierte Stahlblech als Trägermaterial fein verteiltes Nickelpulver aufgetragen und der Sinterprozeß durchgeführt. Im Sinne einer Verbesserung der Ampèrestunden, Stromaufnahme- und Stromabgabekapazität ist es generelle Zielsetzung, die wirksame Elektrodenoberfläche zu vergrößern, wozu rein geometrische Maßnahmen nur dann durchführbar sind, wenn das Leistung-Gewicht-Verhältnis außer Acht gelassen werden kann. In der Regel ist dies nicht möglich, so daß zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Elektrode die Entwicklung dahingeht, die aufgetragene Nickelpulverqualität zu verbessern, indem die spezifische Oberfläche pro Gewichtseinheit (m^2/g) vergrößert wird. Nachteiligerweise hat sich hierbei herausgestellt, daß dann die Haftfestigkeit zwischen dem vernickelten, perforierten Trägermaterial und dem Nickelpulver mit höherer spezifischer aktiver Oberfläche immer schlechter wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Sinterfolien-Elektroden gleichermaßen durch Vergrößerung der wirksamen Oberfläche und der Haftungsfähigkeit der Beschichtung auf dem Trägermaterial zu verbessern und somit die elektrische Leistungsfähigkeit und mechanische Haltbarkeit der hergestellten Akkumulatoren zu steigern.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Trägermaterial ein kaltgewalztes kohlenstoffarmes Stahlband ist, welches eine Nickelschicht in einer Stärke von 2 μm bis 6 μm und eine elektrolytisch oder chemisch aufgetragene Kobalt- oder Cadmiumschicht mit einer Stärke von 0,1 μm bis 3 μm trägt. Hierdurch läßt sich Nickelpulver mit einer hohen spezifischen Oberfläche von beispielsweise BET 1,2 bis 4,7 m^2/g bei einer Porosität von 85 bis 95 % bei einer erheblichen Verbesserung der Haftfestigkeit und mithin einer Erhöhung der Lade- und Entladekapazität der Zelle einsetzen. Ein Kaltband aus Stahl mit einer entsprechenden elektrolytisch aufgetragenen Nickel- und Kobaltbeschichtung ist aus der DE-OS 37 26 518 an sich bekannt, ohne daß dort die erfindungsgemäße Anwendung angeregt ist.

Gemäß einer zweckmäßigen bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Trägermaterial vorgeschlagen, das kaltgewalzte Stahlband vor seiner Vernickelung aufzurauen, vorzugsweise mechanisch durch einen Walzvorgang, auf einen Rauheitswert zwischen $R_a = 0,6$ bis 1,8 gemäß DIN 4768. Zweckmäßigerweise ist dabei das Stahlband bereits perforiert.

Durch die gezielte und reproduzierbare Aufrauung der Oberfläche des Trägermaterials mit danach erfolgter porenarmer Vernickelung ist die Haftfestigkeit zwischen hochaktivem, großflächigem Nickelpulver und Trägermaterial wesentlich verbessert worden. In Kombination mit der elektrochemischen oder chemischen Kobaltierung und/oder Cadmierung der aufgerauten und bereits vernickelten Oberfläche ergibt sich eine optimale Haftfestigkeit und sind hiermit verbunden wesentlich verbesserte elektrische und mechanische Eigenschaften von mit derartigen erfindungsgemäßen Sinterfolien-Elektroden hergestellten Nickel-

Cadmium-Akkumulatoren.

Durch die Kombination eines Trägermaterials mit Kobalt- und/oder Cadmiumschicht mit einer vorher fein aufgerauten und bereits vernickelten Oberfläche werden Haftfestigkeitswerte von 320 bis 400 kPa mit 90 % porösem Nickel-Pulver erzielt, wohingegen bisher bekannte Sinterfolien-Elektroden nur Haftfestigkeitswerte von ca. 180 bis 200 kPa, gemessen nach dem Sebastian-Test, zeigen. Obzwar der mechanischen Aufrauung der Oberfläche der Vorzug nach den bisherigen Versuchsergebnissen gegeben wird, können auch elektrochemische oder chemische Verfahren angewendet werden.

Vorzugsweise wird ein kohlenstoffarmes Stahlband ferritischen Gefüges mit eingelagertem Zementit als Trägermaterial für Sinterfolien-Elektroden verwendet, welches mittlere Korngrößen zwischen 17,0 und 12,0 μm aufweist, wobei der Stahl 0,001 bis 0,070 % C, 0,170 bis 0,350 % Mn, 0,005 bis 0,020 % P, 0,005 bis 0,020 % S, 0,030 bis 0,060 % Al, 0,0015 bis 0,0070 % N, 0,003 bis 0,006 % B oder anstelle des Bors 0,005 bis 0,15 % Ti, Rest Eisen mit den üblichen Begleitelementen enthält (sämtliche Angaben in Gewichtsprozent). Vorzugsweise weist das Grundmetall eine Stahlanalyse mit

C 0,030 - 0,060 %

Mn 0,200 - 0,250 %

P 0,005 - 0,020 %

S 0,005 - 0,015 %

Al 0,030 - 0,060 %

N 0,0015 - 0,0070 %

Ti 0,005 - 0,015 %

Rest Eisen mit den üblichen Begleitelementen auf.

Vor allem werden die angestrebten Verbesserungen auch dadurch erreicht, daß gemäß einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung ein Nickelpulver mit einer spezifischen Oberfläche BET 1,2 bis 4,7 m^2 pro Gramm, einem Porenvolumen gemessen mit einer Luftdurchlässigkeitsmessung (Fisher Sub-Siere Sizer - Methode) FSSS 0,6 bis 1,0 μm , einem Schüttgewicht AD (Scott) von 0,2 bis 1,0 g/ml und einer Porosität von 85 bis 95 % verwendet wird. Im späteren Verlauf der Herstellung wird das aufgetragene Nickelpulver bei ca. 1.000 °C gesintert, wobei bei dieser Temperatur auch eine Diffusion der Nickelschicht in das Grundmaterial erfolgt, wobei die mit der zusätzlichen Kobaltierung oder Cadmierung erzielte verbesserte Diffusion zu einer Erhöhung der Verbundfestigkeit führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Sinterfolien-Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial ein Warmband mit einer Stärke von 2,5 bis 3 mm verwendet wird, welches auf eine Endstärke von ca. 0,05 bis 0,20 mm kaltgewalzt wird, daß das Kaltband sodann mit speziellen walzenrauer Oberfläche durch einen abschließenden Kaltwalzvorgang auf einen Ra-Wert von 0,7 bis 1,8 aufgeraut wird, das Band hieranschließend perforiert und nach elektrolytischer Entfettung, Spülen und Dekapieren in Schwefelsäure und nochmaligem Spülen in einem porenarm arbeitenden Nickelbad vernickelt wird, daß nach einem Spülvorgang hierauf eine elektrolytische Abscheidung der Kobaltschicht oder Cadmiumschicht durchgeführt wird und das so vorbereitete Trägermaterial mit in einer Cellulosemasse fein verteiltem Nickelpulver beschichtet und bei 1.000 °C gesintert wird, wonach abschließend die elektrochemisch aktive Masse in an sich bekannten Verfahrensschritten in die Poren dieses Sinterkörpers eingebracht wird.

Während der Wärmebehandlung wird nicht nur die Sinterung durchgeführt, sondern es erfolgt eine spezifische Diffusion der aufgetragenen elektrolytischen Nickelschicht in das Grundmaterial, wobei die Diffusionstiefe drei- bis viermal tiefer als diejenige Diffusion ist, die ohne Kobalt- oder Cadmiumbehandlung erfolgt.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung zweier Beispiele:

Beispiel 1:

Für die Herstellung der Hochleistungselektrode für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren wird ein kohlenstoffarmer Stahl nach folgender Spezifikation eingesetzt:

C 0,030 - 0,060 %

Mn 0,200 - 0,250 %

P 0,005 - 0,020 %

S 0,005 - 0,015 %

Al 0,030 - 0,060 %

N 0,0015 - 0,0070 %

Ti 0,005 - 0,015 %

Rest Eisen mit den üblichen Begleitelementen.

Das Ausgangsmaterial ist ein Warmband mit einer Gesamtdicke von 2,5 bis 3 mm. Das Band wird kaltgewalzt, bis die notwendige Endstärke (ca. 0,05 bis 0,20 mm) erreicht ist. Nach Erreichen der
 5 Endschichtstärke wird mit speziellen, aufgerauten Walzen die Oberfläche aufgeraut, bis ein Ra-Wert von 0,7 bis 1,8 erreicht wird.

Nach Herstellen des Kaltbandes wird das Band perforiert und das perforierte Band wird wie folgt veredelt.

Nach elektrolytischer Entfettung, Spülen und Dekapieren in Schwefelsäure erfolgt nochmaliges Spülen
 10 und Vernickeln in einem porenarm arbeitenden Nickelbad. Nach der Vernickelung wird nochmals sorgfältig gespült und anschließend in elektrolytischem Kobalt- oder Cadmiumbad behandelt, anschließend wird wiederum sorgfältig gespült und getrocknet. Die so vorbereiteten perforierten Platten sind fertig für die weitere Sinternickelpulver-Beschichtung. Dieses hochaktive und großflächige, besonders poröse, Nickelpulver wird mit dem Bindemittel aufgetragen und bei 1.000 °C gesintert. Sei der 1.000 °C-Wärmebehandlung
 15 wird nicht nur die Sinterung durchgeführt, sondern es erfolgt eine spezifische Diffusion der aufgetragenen elektrolytischen Nickelschicht in das Grundmaterial. Diese Diffusionstiefe ist um dreibis viermal tiefer als diejenige Diffusion, die ohne Kobaltnachbehandlung erfolgen kann. Die weitere Verarbeitung erfolgt nach der üblichen Technologie (siehe unter anderem VARTA: "Gasdichte Nickel-Cadmium-Akkumulatoren" (1988), VDI-Verlag, Band 9, Seite 16-17). Die gesinterte Nickelschicht ist äußerst porös. Die Porosität
 20 beträgt 85 - 95 %. In diesen Poren wird Ni(OH)_2 bzw. Cd(OH)_2 erzeugt, je nachdem ob positive oder negative Elektroden hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der angewendeten elektrolytischen Bäder sind wie folgt.

Die erste Vernickelung, die ca. 2 bis 4 µm porenarme Nickelabscheidung ermöglicht, enthält:

60 - 80 g/l Ni (als Nickelsulfat und Nickelchlorid),
 25 20 - 30 g/l Chloridionen in Form von Nickelchlorid,
 ca. 40 g/l Borsäure,
 0,3 - 1,2 g/l Para-Toluolsulfonamid,
 Temperatur: 50 - 60 °C
 Stromdichte: 6 - 10 A/dm²
 30 pH-Wert: 3,5 - 3,8

Das Kobaltbad enthält folgende Bestandteile:

CoSO ₄ • 7H ₂ O	300 - 350 g/l
CoCl ₂ • 6H ₂ O	40 - 60 g/l
NaCl	15 - 25 g/l
Borsäure	40 - 42 g/l
Schichtstärke	0,01 - 0,8 µm
Temperatur	50 - 70 °C
Stromdichte	5 - 15 A/dm ²
pH-Wert	3,0 - 3,5

Wahlweise kann die Cadmierung erfolgen, wofür 2 Badtypen zur Anwendung kommen:

- zyanidisches, alkalisches Cadmiumbad,
- saures, Cadmiumsulfat enthaltendes, Cadmiumbad.

Als zyanidisches alkalisches Cadmiumbad kommt folgende Zusammensetzung zur Anwendung:

Cadmium (als CdO)	: 25 - 30 g/l
freies Natriumcyanid	: 80 - 100 g/l
Natriumhydroxid	: 10 - 15 g/l
Netzmittel (nicht schäumend)	: 0,1 - 0,2 g/l
Temperatur	: 25 - 30 °C
Stromdichte	: 4 - 8 A/dm ²

Als saures Cadmiumbad wird folgende Zusammensetzung bevorzugt:

Cadmiumsulfat	: 50 - 80 g/l
Schwefelsäure (D = 1,84)	: 50 - 60 g/l
Gelatine	: 5 - 10 g/l
Naphtalin-sulfon-saures Natrium	: 3 - 5 g/l
Temperatur	: 20 - 25 °C
Stromdichte	: 2 - 5 A/dm ²

Beispiel 2:

Ist identisch mit Beispiel 1; lediglich nach dem Auftragen der ersten 2 bis 4 µm dicken, porenarmen Nickelschicht wird das perforierte Band in einem Nickelelektrolyt wie oben beschrieben kurz vernickelt, worin sich als Suspension besonders hochaktives, großflächiges, feinverteiltes Nickelpulver befindet. Die Suspension beträgt ca. 0,05 bis 1 Gewichts-Prozent. Die weiteren technologischen Schritte sind mit denen in Beispiel 1 identisch.

Ansprüche

1. Sinterfolien-Elektrode für Nickel-Cadmium-Akkumulatoren aus vernickeltem Stahlblech als perforiertem, bandförmigem Trägermaterial für darauf aufgetragenes Nickelpulver, das zu einer porösen Schicht versintert ist, wobei elektrochemisch aktive Masse in Form von Nickelhydroxid oder Cadmiumhydroxid in die Poren dieses Sinterkörpers eingelagert ist,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Trägermaterial ein kaltgewalztes kohlenstoffarmes Stahlband ist, welches eine Nickelschicht mit einer Stärke von 2 µm bis 6 µm und eine elektrolytisch oder chemisch aufgebrachte Kobalt- oder Cadmiumschicht mit einer Stärke von 0,1 µm bis 3 µm trägt.

2. Sinterfolien-Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Ausbildung des Sinterkörpers verwendete Nickelpulver folgende Spezifikation hat:

spezifische Oberfläche BET m ² /g	1,2 - 4,7
FSSS µm	0,6 - 1,0
Schüttgewicht Ad (Scott) g/ml	0,2 - 1,0
Porosität	85 - 95 %

3. Sinterfolien-Elektrode nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kaltgewalzte Stahlband vor seiner Vernickelung aufgeraut ist, vorzugsweise mechanisch durch einen Walzvorgang, auf einen Rauheitswert zwischen Ra = 0,6 bis 1,8.

4. Sinterfolien-Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein kohlenstoffarmes Stahlband ferritischen Gefüges mit eingelagertem Zementit ist, welches mittlere Korngrößen zwischen 17,0 und 12,0 µm aufweist, wobei der Stahl 0,01 bis 0,070 % C, 0,170 bis 0,350 % Mn, 0,005 bis 0,020 % P, 0,005 bis 0,020 % S, 0,030 bis 0,060 % Al, 0,015 bis 0,0070 % N, 0,003 bis 0,006 % B oder anstelle des Bors 0,005 bis 0,15 Ti, Rest Eisen mit den üblichen Begleitelementen enthält.

5. Sinterfolien-Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmetall eine Stahlanalyse mit

C 0,030 - 0,060 %

Mn 0,200 - 0,250 %

P 0,005 - 0,020 %

S 0,005 - 0,015 %

Al 0,030 - 0,060 %

N 0,0015 - 0,0070 %

Ti 0,005 - 0,015 %

Rest Eisen mit den üblichen Begleitelementen aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Sinterfolien-Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial ein Warmband mit einer Stärke von 2,5 bis 3 mm verwendet wird, welches auf eine Endstärke von ca. 0,05 bis 0,20 mm kaltgewalzt wird, daß das Kaltband sodann mit speziellen walzenrauer Oberfläche durch einen abschließenden Kaltwalzvorgang auf einen Ra-Wert von 0,7 bis 1,8 aufgeraut wird, das Band hieranschließend perforiert und nach elektrolytischer Entfettung, Spülen und Dekapieren in Schwefelsäure und nochmaligem Spülen in einem porenarm arbeitenden Nickelbad vernickelt wird, daß nach einem Spülvorgang hierauf eine elektrolytische Abscheidung der Kobaltschicht oder Cadmiumschicht durchgeführt wird und das so vorbereitete Trägermaterial mit in einer Cellulosemasse fein verteiltem Nickelpulver beschichtet und bei 1.000 °C gesintert wird, wonach abschließend die elektrochemisch aktive Masse in an sich bekannten Verfahrensschritten in die Poren dieses Sinterkörpers eingebracht wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 0966

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 228 530 (VARTA BATTERIE AG) * Ansprüche 1,4,5,7 * ---	1	H 01 M 4/66 H 01 M 4/80
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 113 (E-497)[2560], 9. April 1987; & JP-A-61 263 047 (YUASA BATTERY CO., LTD) 21-11-1986 ---	1	
A	GB-A- 401 717 (DRUMM BATTERY CO., LTD) * Seite 2, Zeile 107 - Seite 3, Zeile 4 * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr. 476 (E-693)[3323], 13. Dezember 1988; & JP-A-63 195 958 (MATSUSHITA ELECTRIC IND., CO., LTD) 15-08-1988 ---	1	
A	US-A-4 460 666 (DINKLER et al.) * Spalte 2, Zeilen 37-38; Spalte 3, Zeilen 12-15; Spalte 5, Zeilen 32-35 * ---	1-3,6	
A	US-A-2 955 146 (VOGT) * Spalte 2, Zeile 68; Anspruch 1 * ---	1,3,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) H 01 M
A	DE-B-1 114 870 (SAFT S.A.) * Spalte 2, Zeile 42; Spalte 5, Zeilen 6-19; Anspruch 1 * -----	1,2,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 14-02-1990	Prüfer CZECH B.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

THIS PAGE BLANK (USPTO)